

STIC Translation Branch Request Form for TrPhone: 308-0881 Crystal Plaza ¾, Room 2C15 <http://ptoweb/patents/stic/stic>**PTO 2003-3233**

S.T.I.C. Translations Branch

Information in shaded areas is required -**Fill out a separate Request Form for each document**

U. S. Serial No. : 09/036,458
Requester's Name: Tae Yoon Phone No. : 308-2389
Office Location: Cy3, 4015 Art Unit/Org. : 1717
Is this for the Board of Patent Appeals? Yes
Date of Request: 5-2-03
Date Needed By: 5-31-03

(Please indicate a specific date)

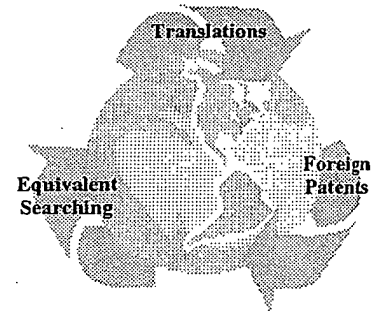
Document Identification (Select One):

Note: If submitting a request for patent translation, it is not necessary to attach a copy of the document with the request.

If requesting a non-patent translation, please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form and submit it at your EIC or a STIC Library.

1. ☒ Patent Document No. 315514 A ✓
Country Code EP
Publication Date 5-10-89
Language French
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____
3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Translations Branch
The world of foreign prior art to you.

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

- > Will you accept an English Language Equivalent? _____ (Yes/No)
> Would you like to review this document with a translator prior to having a complete written translation?
(Translator will call you to set up a mutually convenient time) _____ (Yes/No)
> Would you like a Human Assisted Machine translation? _____ (Yes/No)
Human Assisted Machine translations provided by Derwent/Schreiber is the default for Japanese Patents 1993 onwards with an Average 5-day turnaround.

*Copy E mail 5-21-03***STIC USE ONLY**

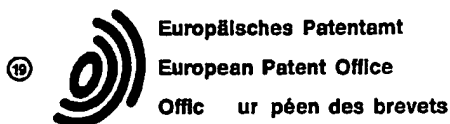
Copy/Search 11
Processor: _____
Date assigned: 5-5
Date filled: 5-5
Equivalent found: (Yes/No) Yes

Doc. No.: _____
Country: _____

Translation
Date logged in: 5-5-03
PTO estimated words: 4491
Number of pages: 23
In-House Translation Available: _____
In-House: _____
Translator: _____
Assigned: _____
Returned: _____

Contractor: _____
Name: F20
Priority: E
Sent: 5-6-03
Returned: 5-21-03





Numéro de publication:

**0 315 514
A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑫ Numéro de dépôt: 88402728.5

⑤ Int. Cl.4: **C 08 G 73/02**
H 01 B 1/12

⑫ Date de dépôt: 28.10.88

③⑩ Priorité: 03.11.87 FR 8715215

④③ Date de publication de la demande:
10.05.89 Bulletin 89/19

④④ Etats contractants désignés: CH DE GB IT LI

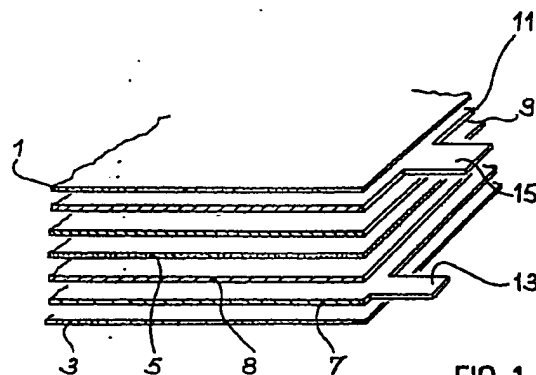
⑦① Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris (FR)⑦② Inventeur: Genles, Eugène
Rue Troussal
F-38120 Saint Egreve (FR)Hany, Pascal
222, rue Jolivet
F-37000 Tours (FR)Penneau, Jean-François
725, rue Robert Amy
F-49400 Saumur (FR)Santier, Christian
14 Avenue de l'Europe
F-38120 Saint Egreve (FR)⑦④ Mandataire: Mongrédien, André et al
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)

⑤④ Procédé de fabrication d'un film de polyaniline, film obtenu par ce procédé et générateur électrochimique utilisant ce film.

⑤⑦ Procédé de fabrication d'un film de polyaniline, film obtenu par ce procédé et générateur électrochimique utilisant ce film.

Le procédé consiste à oxyder électrochimiquement à l'aide d'une anode et d'une cathode un composé choisi parmi l'aniline et ses dérivés, à l'exception de la benzidine, dans un milieu acide, en présence de cations d'au moins un métal de transition, cette oxydation conduisant à la formation sur l'anode d'un film (7) de polyaniline renfermant lesdits cations; à laver l'anode recouverte dudit film et à séparer le film lavé, de l'anode.

Le film de polyaniline (7) est en particulier utilisé comme matière active positive d'électrode d'un générateur électrochimique du type "carte de crédit" comportant, dans une enveloppe étanche (1, 3), un film de lithium (9) servant de matière active négative d'électrode, séparé par un séparateur en film (5) imprégné d'électrolyte, du film de polyaniline (7).

**FIG. 1****EP 0 315 514 A1**

Descripti n

**PROCEDE DE FABRICATION D'UN FILM DE POLYANILINE, FILM OBTENU PAR CE PROCEDE ET
GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE UTILISANT CE FILM**

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un film de polyaniline utilisable dans un grand nombre de domaines compte tenu de ses propriétés conductrices électroniques. Ces films de polyaniline sont parfaitement bien adaptés pour constituer une matière active d'électrode plus spécialement positive d'un générateur électrochimique ou batterie.

En particulier, le procédé selon l'invention permet la réalisation de films de polyaniline auto-supportés permettant la réalisation de générateurs électrochimiques extra-plats de format type "carte de crédit".

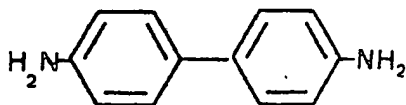
Outre cette application spécifique, les films de polyaniline de l'invention peuvent être utilisés comme matière active d'électrode et/ou couche électrochrome dans un dispositif d'affichage électrochrome, comme matériaux de blindage électromagnétique ou électrostatique, comme convertisseurs photovoltaïques, comme matériaux d'électrodes spécifiques et de façon plus générale dans tous les domaines techniques employant des matériaux polymériques conducteurs électroniques.

Par polyanilines, on entend généralement les polymères provenant de la condensation de l'aniline elle-même mais aussi de celle de ses dérivés dont notamment le dimère, l'amino-paradiphénylamine.

Les polyanilines se préparent généralement par oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline ou de ses dérivés dans un milieu acide. Le milieu acide est d'une grande importance pour obtenir un polymère de haut poids moléculaire et contenant peu de défauts de structures. Ce procédé de fabrication des polyanilines est notamment décrit dans le document FR-A-2 545 496 et dans le document US-A-4 629 540 déposés au nom du demandeur.

Quel que soit le milieu acide utilisé pour l'oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline et de ses dérivés, il n'est actuellement pas possible d'obtenir des films auto-supportés, c'est-à-dire des films ne nécessitant pas de support. Or, il se trouve que les films auto-supportés sont d'une grande importance pratique pour un grand nombre d'applications et notamment pour la réalisation de nouveaux générateurs électrochimiques extra-plats.

En outre, lors de l'oxydation de l'aniline et éventuellement de certains de ses dérivés, il y a toujours un risque d'obtenir de la benzidine, qui est un produit toxique et notamment très cancérigène, de formule :



Aussi, toute amélioration dans la préparation de film de polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline et de ses dérivés est très intéressante.

La présente invention a justement pour objet un procédé de fabrication de polyanilines par oxydation électrochimique de l'aniline et de ses dérivés permettant la réalisation de film de polyanilines auto-supportés. En outre, ces films renferment moins d'une partie par million de benzidine.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un film de polyaniline consistant à oxyder électrochimiquement à l'aide d'une anode et d'une cathode un composé choisi parmi l'aniline et ses dérivés à l'exception de la benzidine, dans un milieu acide, en présence de cations d'au moins un métal de transition, cette oxydation conduisant à la formation sur l'anode d'un film de polyaniline renfermant lesdits cations ; à laver l'anode recouverte dudit film et à séparer le film lavé, de l'anode.

Le procédé d'oxydation par voie électrochimique selon l'invention permet l'obtention d'un film de polyaniline, contrairement à l'oxydation par voie chimique, utilisable tel quel (sans autre traitement) comme matière active d'électrode. En particulier, il n'est plus nécessaire d'utiliser du noir de carbone ou tout autre additif conducteur avec la polyaniline formée, ce qui fait gagner au moins 20% sur le poids de la masse totale de la matière active d'électrode. En outre, la voie électrochimique est beaucoup plus simple que la voie chimique, cette dernière nécessitant généralement une étape de préparation spéciale de l'oxydant.

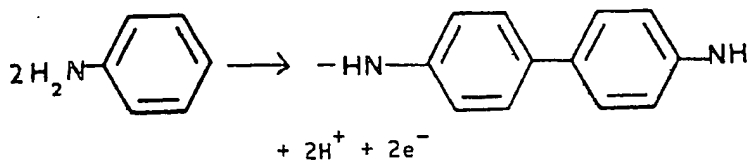
L'oxydation électrochimique peut durer plusieurs heures avec une densité de courant allant de 0,1 à 150 mA/cm². En outre, il est possible de recharger le milieu liquide en aniline ou en ses dérivés, plusieurs fois, sans dégradation importante du milieu électrolytique.

La présence de ces cations de métaux de transition est très importante. En effet, lorsqu'ils sont en solution, l'introduction de l'aniline dans ce milieu ou de ses dérivés, conduit à la formation de complexes. Les molécules de monomère ne sont alors plus libres dans la solution, mais sont regroupées en agrégats autour des cations des métaux de transition. Le nombre de molécules d'aniline ou de ses dérivés complexées dépend du nombre de coordinations du ou des cations métalliques utilisés.

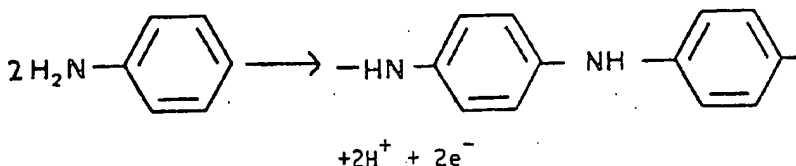
Bien que l'aniline et ses dérivés ne sont que des bases faibles et que les complexes formés avec les cations

de métaux de transition ont généralement des constantes de stabilité relativement faibles et que l'aniline et ses dérivés ne sont pas toujours en mesure de saturer la coordination maximale du métal utilisé, il n'en rest pas moins que ces complexes existent et qu'ils favorisent la solubilisation de ces métaux dans le milieu acide et conduisent à des polyanilines de morphologie différente de celles obtenues en l'absence de ces cations.

En effet, lorsque l'aniline et ses dérivés sont oxydés en l'absence de métaux de transition, les molécules se présentent seules à l'électrode sous une certaine configuration, avec probablement l'atome d'azote dirigé vers l'électrode. En revanche, lorsque ces métaux de transition sont présents, l'aniline ou ses dérivés arrive à l'électrode sous forme d'un complexe contenant un cation métallique et plusieurs molécules de monomère. Le mécanisme réactionnel est donc modifié et il n'y a pratiquement plus de polymérisation "queue à queue" correspondant, pour l'aniline et pour la formation du dimère, à la réaction chimique suivante :



qui favorise la formation de la benzidine mais une polymérisation "tête à queue" correspondant à la réaction de formation du dimère :



qui conduit à une amélioration du rendement et diminue de manière presque totale la formation de benzidine.

Les produits obtenus par le procédé selon l'invention contiennent des éléments de transition dont la quantité est fonction du nombre de lavages effectués après la formation des polyanilines. La présence de ces éléments de transition ne constitue pas un dopage, dans le sens où il n'y a pas d'incorporation de ces cations dans la chaîne carbonée des polyanilines, mais plutôt complexation suivie d'une polymérisation puis libération partielle des cations complexés au moment des lavages.

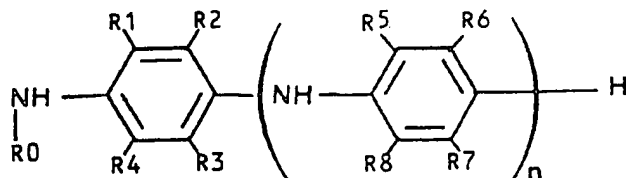
On comprend ainsi que la morphologie des polymères obtenus par le procédé de l'invention soit différente de celle obtenue par les procédés selon l'art antérieur.

L'amélioration du rendement de préparation des polyanilines grâce au procédé selon l'invention peut se constater de la manière suivante. Après la synthèse du polymère, ce dernier est lavé abondamment en particulier à l'eau et à l'acétonitrile grâce à un extracteur de Soxhlet.

En l'absence de cations métalliques, les solutions de lavage sont fortement colorées par des produits secondaires, dont la benzidine, ou par des oligomères de bas poids moléculaire. En revanche, lorsque des métaux de transition sont utilisés, les solutions de lavage restent parfaitement claires pour l'eau et très légèrement colorées pour l'acétonitrile.

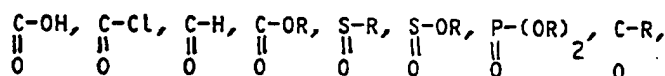
En effet, la très forte diminution de la concentration de ces produits secondaires et/ou oligomères de bas poids moléculaire, voire même leur disparition complète, a pu être confirmée par l'analyse en chromatographie liquide haute pression des solutions de lavage et par l'étude des masses moléculaires des polymères, par chromatographie de perméation de gels. Par ailleurs, on constate que les rendements du procédé selon l'invention sont proches de la théorie.

Le procédé selon l'invention s'applique à tous les monomères satisfaisant à la formule générale (1) :



dans laquelle n est un nombre valant 0 ou 1 et R0, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 qui peuvent être identiques ou différents représentent (a) un atome d'hydrogène, (b) un atome d'halogène, (c) un groupement choisi parmi OH, NO₂, NH₂, CF₃, SO₂, CN, SCN, OCN, SR, OR,

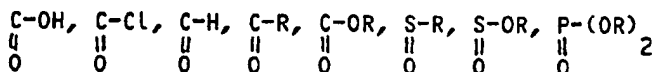
5



10

avec R un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou un radical aryle, ou (d) un radical choisi parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés et aryle, comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe comprenant OH, NO₂, NH₂, CF₃, SO₂, CN, Cl, F, SCN, OCN, SR, OR,

15



20

où R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou un radical aryle.

Lorsque R0-R8 représentent individuellement des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, substitués ou non, le nombre de carbone de la chaîne carbonée varie de 1 à 100.

25

Lorsque R0-R8 représentent individuellement des radicaux aryle ces derniers peuvent être les radicaux phényle, naphthyle, anthracényle ou phénanthryle.

Le radical alkyle ou aryle R ci-dessus peut comprendre de 1 à 30 atomes de carbone.

Comme halogène constituant R0-R8, on peut citer le fluore, le brome, le chlore.

De préférence, les dérivés de l'aniline auxquels s'appliquent l'invention, sont la para-aminodiphénylamine, les toluidines, les aminophénols, les carboxyanilines, les mésidines.

30

Selon l'invention, l'oxydation chimique est réalisée en milieu acide et en particulier dans un milieu contenant un ou plusieurs acides dont l'équivalent pH est égal ou inférieur à 0 par rapport à l'eau. Comme acide utilisable, on peut citer l'acide sulfurique, l'acide orthophosphorique, l'acide fluorhydrique, l'acide benzène sulfonique, l'acide chlorhydrique, l'acide tétrafluoroborique, l'acide hexafluorophosphorique, l'acide fluoro ou chlorosulfurique, l'acide perchlorique, l'acide bromhydrique, etc.

35

De préférence, l'oxydation se fait dans un milieu acide riche en fluorure. En effet, la présence de fluorure permet d'obtenir des polymères stables, proches de la stoechiométrie. Comme milieu acide riche en fluorure, on peut citer les mélanges R'NH₂ ; HF avec R' représentant un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone ; des mélanges de pyridine ; HF ; ou des mélanges NH₄F, αHR avec α allant de 1 à 4. En particulier, vaut 2,35 ce qui correspond à l'eutectique NH₃-NH₄. Ce mélange sera appelé ci-après bain "N".

40

Les métaux de transition utilisables dans l'invention sont les métaux dont le numéro atomique est compris dans l'intervalle allant de 21 à 48 ainsi que le mercure. De préférence, on utilise le nickel, le cuivre, le cobalt, le fer, le manganèse, l'argent.

Les cations des métaux de transition sont introduits en particulier sous forme d'un ou plusieurs sels de l'un des métaux de transition, sous forme de sels mixtes de deux ou plusieurs métaux de transition ou sous forme de mélange de sels des métaux de transition. En particulier, les sels des métaux de transition sont ajoutés sous forme de fluorure dans la solution.

45

Afin que les cations métalliques selon l'invention forment des complexes avec l'aniline ou ses dérivés, empêchant ainsi la formation de benzidine, il faut que la concentration dans le milieu acide de ces cations soit au moins égale à 10⁻⁴ mole/litre, cette dernière pouvant aller jusqu'à 1 mole/litre.

50

Les sels utilisés ne sont pas nécessairement des sels solubles dans la solution acide, pris isolément, leur solubilisation étant notamment due à la présence de l'aniline ou de ses dérivés dans le milieu liquide.

L'anode utilisée pour la réaction électrochimique peut être réalisée en un matériau attaquant ou inattaquant par le milieu acide.

55

Lorsque l'anode est réalisée en un matériau inattaquant par le milieu acide, et en particulier en platine, en or ou en carbone, les cations des métaux de transition doivent nécessairement être introduits sous forme de sels.

En revanche, lorsque l'anode est réalisée en un matériau corrodable pas trop rapidement par le milieu acide, il est nécessaire de réaliser cette dernière en l'un des métaux de transition selon l'invention, permettant la formation d'un film de polyaniline auto-supporté, ou en un alliage de l'un au moins de ces métaux. En particulier, l'anode peut être réalisée en un acier inoxydable.

60

Même en présence d'une anode corrodable par le milieu acide, il est possible d'ajouter au milieu liquide des sels des métaux de transition conformes à l'invention.

Pendant l'oxydation électrochimique, la cathode peut être réalisée en un matériau inattaquant par la solution acide ou bien en un matériau attaquant par cette dernière. Dans ce dernier cas, la cathode est avantageusement réalisée en un des métaux de transition selon l'invention.

65

L'invention a aussi pour objet des films de polyaniline auto-supportés obtenus par le procédé selon l'invention. Ces films de polyaniline peuvent présenter une épaisseur allant de 100 nm à 10 mm.

Afin d'augmenter la conductivité électrique de ces films, il est avantageux de les doper après lavage avec des électrolytes tels que l'acide perchlorique ou l'acide tétrafluoroborique en solution dans l'eau (de 0,01 à 1 mole par litre). En vue de leur utilisation, dans un générateur électrochimique, le dopage de ces films doit être tel que la conductivité électrique maximale soit comprise entre 0,1 et 100 ohms⁻¹.cm⁻¹.

La souplesse et la tenue mécanique des films obtenus selon l'invention est largement suffisante pour une mise en oeuvre du polymère sous forme d'un enroulement ou d'un pliage. Toutefois, il est préférable que le film de polyaniline reste légèrement solvato par un solvant aqueux ou organique tel que l'eau, le carbonate de propylène ou d'éthylène, le dioxolane, le diméthoxyéthane, le tétrahydrofurane, le méthyl tétrahydrofurane,

En effet, on constate que si le polymère est chauffé sous vide pour le déshydrater, il devient cassant.

L'analyse centésimale, l'analyse par résonance paramagnétique électronique ou aux rayons X permettent de montrer que le polymère obtenu par le procédé selon l'invention contient toujours les cations métalliques qui ont été utilisés pour sa préparation.

L'invention a encore pour objet un générateur électrochimique comportant dans une enveloppe étanche, une matière active négative d'électrode et une matière active positive d'électrode en contact avec un électrolyte, caractérisé en ce que la matière active positive est formée d'un film de polyaniline selon l'invention. Ce générateur est un générateur extra-plat du type carte de crédit.

La matière active négative d'électrode peut être formée d'un métal réactif tel que le lithium, d'un alliage de lithium tel qu'un alliage de lithium et d'aluminium, d'un polymère conjugué conducteur, de carbone ou d'un matériau composite. De préférence, on utilise comme matière active négative le lithium ou les alliages de lithium et d'aluminium.

Les électrolytes associés à des électrodes à base de lithium sont de préférence des sels de lithium tels que le fluorure, le chlorure, le perchlorate, le perborate, le persulfate ou l'hexafluorophosphate. Néanmoins, on peut employer d'autres électrolytes tels que l'hexafluorophosphate de sodium, le tétrafluoroborate ou le triflate de lithium (CF₃SO₃Li), le chlorure ou le fluorure de tétraméthylammonium.

Ces électrolytes sont en particulier dissous dans un solvant organique comme par exemple les éthers linéaires tels que le diméthoxyéthane, les éthers cycliques comme par exemple le dioxolane ou les méthylhydrofuranes, ou des esters tels que le carbonate de propylène ou d'éthylène.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

- la figure 1 représente schématiquement, en vue éclatée, un générateur électrochimique comportant, comme matière active d'électrode, un film de polyaniline selon l'invention,
- les figures 2, 4 et 5 représentent schématiquement différents types de générateurs électrochimiques conformes à l'invention, et
- la figure 3 donne différentes courbes de charge et de décharge du générateur électrochimique représenté sur la figure 1, donnant la tension V en volt, appliquée ou délivrée par le générateur en fonction de la charge Q en coulomb.

A titre d'exemple, on donne ci-après, la fabrication selon l'invention d'un film auto-supporté de polyaniline ainsi que son utilisation comme matière active d'électrode d'un générateur électrochimique extra-plat.

Une solution électrolytique est préparée à partir de 200 ml de bain "N" additionné de 15 ml d'aniline. L'anode est constituée d'une plaque d'inox de 10/10 cm parfaitement polie et encadrée par deux cathodes également en inox et distantes d'environ 0,7 cm de l'anode.

L'électrolyse est conduite pendant 4 heures. Le potentiel entre les électrodes est contrôlé pour des valeurs maximum ne dépassant pas respectivement, pour la tension et le courant, 2 V et 1 A.

Au bout de quatre heures, 12 453 coulombs ont été utilisés.

L'anode est alors enlevée du dispositif d'électrolyse puis lavée à l'eau distillée. Le film est soigneusement décollé de l'anode avec un scalpel, puis est lavé abondamment à l'eau et à l'acétonitrile. Ce film a une épaisseur moyenne de l'ordre du mm et pèse 4,5 g.

Avant d'être utilisé dans un générateur électrochimique, le film est dopé par trempage dans une solution aqueuse d'acide perchlorique à pH 0, pendant 5 jours, lavé de nouveau à l'acétonitrile, séché puis imprégné sous vide d'une solution de carbonate de propylène à 1 mol/l de perchlorate de lithium.

Dans ce film dont les dimensions sont voisines de 9/9 cm, on découpe une plaque de 4 par 7 cm. Cette plaque est montée dans un générateur électrochimique tel que représenté sur la figure 1, en vue éclatée.

Ce générateur comprend, dans une enveloppe étanche et isolante, se présentant sous forme de deux feuilles de polyester 1 et 3 scellées par leur bord, de 0,2 mm environ d'épaisseur, une feuille de papier 5 imprégnée d'une solution molaire de LiClO₄ dissous dans du carbonate de propylène, servant d'électrolyte.

Cette feuille 5 servant de séparateur pour éviter tout court-circuit est intercalée entre la plaque de polyaniline 8 obtenue précédemment, en contact avec une feuille d'aluminium 7 de 2 micromètres d'épaisseur, et une feuille de lithium 9 de 1 micromètre d'épaisseur, déposée sur une feuille d'aluminium 11 de 2 micromètres d'épaisseur.

La plaque de polyaniline 8 constitue la matière active d'électrode positive du générateur et est pourvue d'une patte 13 constituant la borne + du générateur. La feuille de lithium 9 constitue la matière active d'électrode négative du générateur et la feuille d'aluminium 11 un collecteur de courant. Ce dernier est pourvu

d'une patte 15 constituant la borne - du générateur.

Ce générateur se présente sous la forme d'une carte type carte de crédit 16, comme schématisée sur la figure 2, de 4x7 cm de surface et 3 mm d'épaisseur. Il a été soumis à des cycles de charge-décharge tels que représentés sur la figure 3.

- 5 Les courbes 17, 19 et 21 de décharge sont obtenues respectivement aux 19, 20 et 21ème cycles de charge-décharge du générateur et les courbes 23 et 25 de charge sont obtenues respectivement aux 19 et 20ème cycles de charge-décharge. On constate à l'examen de ces courbes que la capacité de la batterie augmente en cyclage jusqu'au trentième cycle environ et reste constante ensuite, et que le rendement des nombres de coulombs est excellent (rapport décharge/charge).
- 10 Avec le générateur représenté sur les figures 1 et 2, on a obtenu pour l'électrode positive 8 une capacité massique voisine de 100 Ah/kg et une énergie massique de 300 Wh/kg. Pour le générateur total, on obtient une énergie massique de 20 Wh/kg. Il ne s'agit pour le moment que d'un modèle de générateur, mais il doit être possible d'améliorer grandement cette énergie massique par une technologie appropriée, pour atteindre des ordres de grandeur de 30 à 40 Wh/kg et peut-être plus, pour une batterie de cette taille.
- 15 Etant donné la souplesse et la tenue mécanique du film de polyaniline obtenu, il est possible de réaliser le générateur de la figure 1 sous forme d'un film continu de 50 mm de large et de 15 cm de long, plié 27 tel que représenté sur la figure 4, les plis ayant une longueur de 3 cm ou encore enroulé 29 tel que représenté sur la figure 5.

20

Revendications

- 25 1. Procédé de fabrication d'un film de polyaniline, consistant à oxyder électrochimiquement à l'alde d'une anode et d'une cathode un composé choisi parmi l'aniline et ses dérivés, à l'exception de la benzidine, dans un milieu acide, en présence de cations d'au moins un métal de transition, cette oxydation conduisant à la formation sur l'anode d'un film (8) de polyaniline renfermant lesdits cations ; à laver l'anode recouverte dudit film et à séparer le film lavé, de l'anode.
- 30 2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de transition est un métal présentant un numéro atomique allant de 21 à 48 ou le mercure.
3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le nickel, le cuivre, le cobalt, le fer, le manganèse et l'argent.
- 35 4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal est utilisé sous forme d'un alliage.
5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les cations sont introduits dans le milieu acide sous forme de sel.
6. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'anode contient lesdits cations.
- 40 7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la concentration des cations dans le milieu est choisie dans l'intervalle allant de 10^{-4} à 1 mole/litre.
8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le milieu acide est un milieu dont le pH est égal ou inférieur à 0.
9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le milieu acide est un milieu riche en fluorure.
- 45 10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le milieu acide est formé du mélange eutectique NH_4F ; 2,35 HF.
11. Film de polyaniline obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est auto-supporté et contient des cations d'au moins un métal de transition.
- 50 12. Film de polyaniline obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il contient moins de 1 partie par million de benzidine.
13. Film de polyaniline selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur allant de 100 nm à 10 mm.
14. Film de polyaniline selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il est dopé avec de l'acide perchlorique ou de l'acide tétrafluoroborique.
- 55 15. Film de polyaniline selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il présente une conductivité allant de 0,1 à 100 $\text{ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
16. Film de polyaniline selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce qu'il est imprégné d'un solvant aqueux ou organique.
- 60 17. Générateur électrochimique comportant dans une enveloppe étanche (1, 3) une matière active négative d'électrode (9) et une matière active positive d'électrode (8) en contact avec un électrolyte, caractérisé en ce que la matière active positive (8) est formée d'un film de polyaniline selon l'une quelconque des revendications 11 à 16.
- 65 18. Générateur électrochimique selon la revendication 17, caractérisé en ce que la matière active négative (9) se présente sous la forme d'un film de lithium ou d'un alliage de lithium et d'aluminium.

19. Générateur électrochimique selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un film (16, 27, 29) éventuellement enroulé ou plié.

20. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que les matières actives négative et positive sont séparées l'une de l'autre par un séparateur en film (5) imprégné dudit électrolyte.

21. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une carte de crédit.

5

10

15

20

25

30

35

40

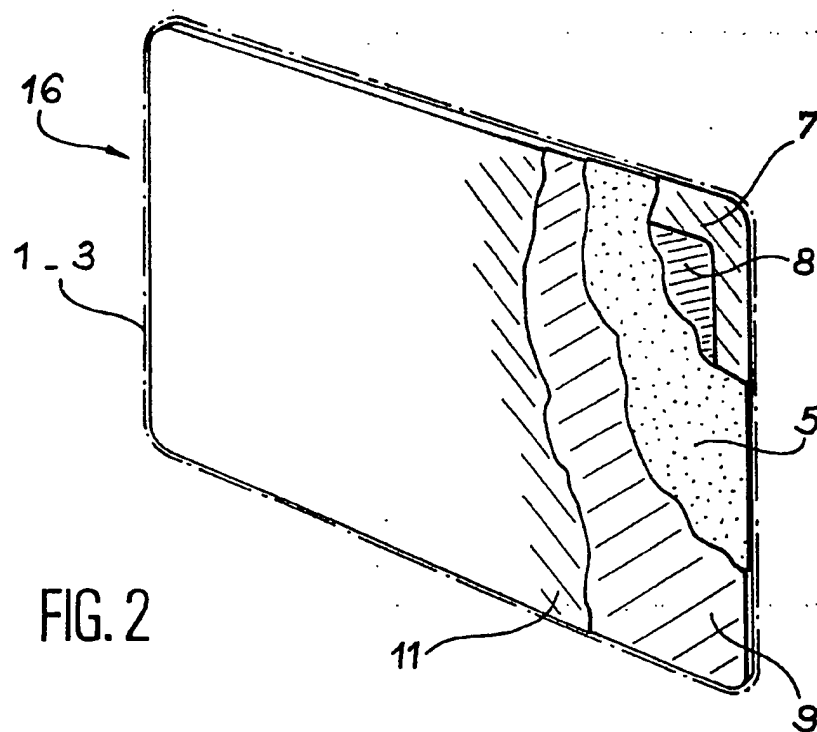
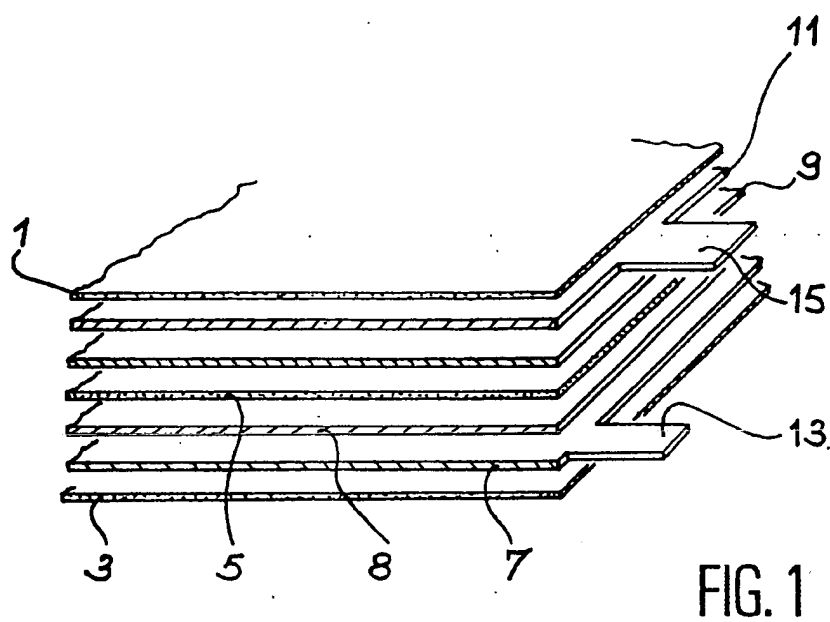
45

50

55

60

65



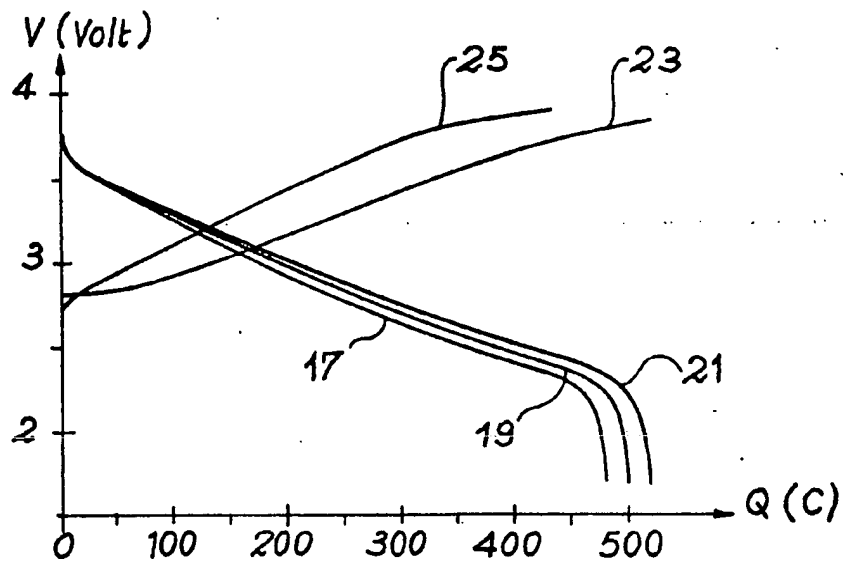


FIG. 3

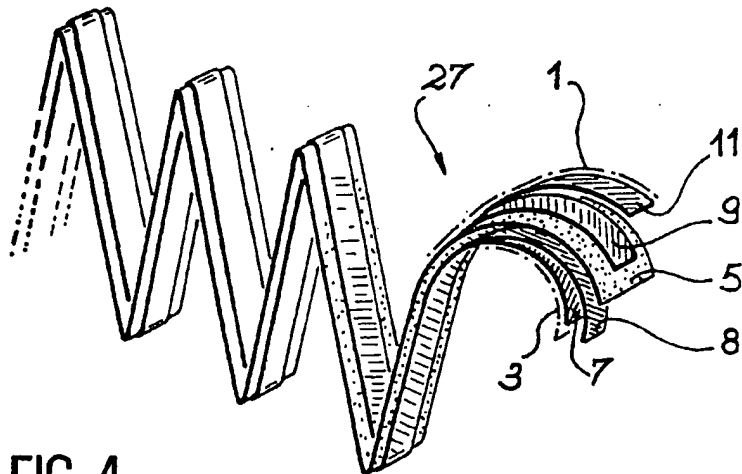


FIG. 4

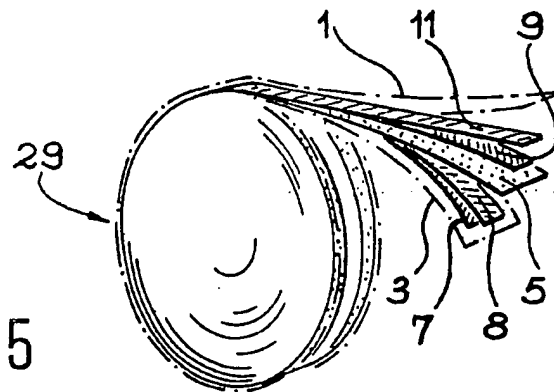


FIG. 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 2728

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D,A	FR-A-2 545 494 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) -----		C 08 G 73/02 H 01 B 1/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 G H 01 B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-12-1988	Examineur STIENON P.M.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)

EP 0315514

MAY 1989

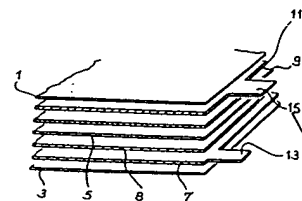
<p>89-139471/19 A26 L03 X12 (A85) COMS 03.11.87. COMMISS ENERGIE ATOMIQUE *EP -315-514-A 03.11.87-FR-015215 (10.05.89) C08g-73/02 H01b-01/12 Self-supporting poly:aniline film - obtd. by electrochemical oxidn. of aniline in acid medium in presence of transition metal cation used in flat batteries C89-061647 R(CH DE GB IT LI)</p>	<p>A(5-J11, 12-E1, 12-S6A) L(3-A2D, 3-E1B9, 3-G5B)</p>
<p>A polyaniline film is prepd. by: (a) electrochemically oxidising by means of an anode and a cathode a cpd. selected from aniline and its derivs., except benzidine, in an acid medium, in presence of cations of transition metal(s), to form on the anode a polyaniline film contg. the cations, (b) washing the anode lined with the film and (c) removing the film from the anode. Pref. the transition metal has an atomic no. of 21-48 or Hg, prefd. being Ni, Cu, Co, Fe, Mn or Ag. The metal may be an alloy. Also claimed are the obtd. film and electrochemical generators comprising in a sealed envelope (1,3) an electrode positive active material (9) comprising the above film and an electrode negative active material (9) in contact with an electrolyte.</p>	<p>USE/ADVANTAGE The film is self-supporting and allows prodn. of extra-flat electrochemical generators or batteries of the "credit card" type format (claimed). It can also be used as electrode active material and/or electrochromic layer is a display device, photovoltaic transformers and in technical fields using polymeric electronic conductors.</p> <p>CLAIMED EMBODIMENTS The cations are introduced into the acid medium as salts, pref. in amts. of 10^{-4} - 1 mole/l, the acid medium having a pH of 0 or below and being rich in fluoride; pref. the acid medium comprises a eutectic mixt. of NH_4F, 2.35 HF. The anode contains the cations. The film contains less than 1 ppm benzidine, is 100 mm-10 mm thick, is doped with perchloric or tetrafluoroboric acid, has a conductivity of $0.1-100 \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and is impregnated with an aq. or organic solvent. The negative active material (9) is in the form of a Li or Li/Al alloy film. The generator is in the form of a film opt. rolled or folded and the electrodes are separated by a film impregnated with electrolyte.</p>

EP-315514-A*

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

N.W. of aniline = 93

(9pp950HPDwgNo1/5).
(F) ISR: FR2545494



EP-215514-A

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

PTO 03-3233

CY=EP DATE=19890510 KIND=A1
PN=315,514

MANUFACTURING PROCESS OF A FILM OF POLYANILINE, THE FILM OBTAINED BY
THIS PROCESS AND AN ELECTROCHEMICAL GENERATOR THAT USES THIS FILM
[Procédé de fabrication d'un film de polyaniline, film obtenu par ce
procédé et générateur électrochimique utilisant ce film]

E. Genies, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. May 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): EP
DOCUMENT NUMBER	(11): 0,315,514
DOCUMENT KIND	(12): European Patent Application
PUBLICATION DATE	(43): 19890510
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 88402728.5
APPLICATION DATE	(22): 19881028
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C 08 G 73/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
PRIORITY DATE	(32):
DESIGNATED CONTRACTING STATES	(84):
INVENTORS	(72): E..Genies, P. Hany, J.-F. Penneau and C. Santier
APPLICANT	(71): Commissariat A L'energie Atomique
TITLE	(54): MANUFACTURING PROCESS OF A FILM OF POLYANILINE, THE FILM OBTAINED BY THIS PROCESS AND AN ELECTROCHEMICAL GENERATOR THAT USES THIS FILM
FOREIGN TITLE	(54A): Procédé de fabrication d'un film de polyaniline, film obtenu par ce procédé et générateur électrochimique utilisant ce film

(54) MANUFACTURING PROCESS OF A FILM OF POLYANILINE, THE FILM OBTAINED BY THIS PROCESS AND AN ELECTROCHEMICAL GENERATOR THAT USES THIS FILM

/1*

(57) Abstract

Manufacturing process of a polyaniline film, the film obtained by this process and the electrochemical generator that uses this film.

The process consists in electrochemically oxidizing by the use of an anode and a cathode, a compound chosen from aniline and its derivatives, with the exception of benzidine, in an acid medium, in the presence of cations of at least one transition metal, this oxidation leading to the formation on the anode of the film (7) of polyaniline that encloses the said cations; in washing the anode covered by the said film and in separating the washed film from the anode.

The polyaniline film (7) is used in particular as the positive active material of an electrode of an electrochemical generator of the "credit card" type that includes, in an airtight envelope (1,3) a film of lithium (9) used as the negative active material of the electrode, separated by a film-type separation device (5) impregnated with electrolyte, of the film of polyaniline (7).

Description

/2

The present invention has the goal of a manufacturing process of a polyaniline film that can be used in a great number of fields because of its electronic conducting properties. These polyaniline films are perfectly well adapted to comprise an active material of an electrode, particularly a positive electrode, of an electrochemical generator or battery.

* Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

In particular the process according to the invention allows to make films of polyaniline that are self-supporting that allow the production of very flat electrochemical generators in the "credit card" type format.

In addition to this specific application, the polyaniline films of the invention can be used as the active material of an electrode and/or the electrochromic layer in an electrochromic display device, as electromagnetic or electrostatic shielding materials, as photovoltaic converters, as specific electrode materials and in a more general way in all technical areas that employ electronic conductor polymeric materials.

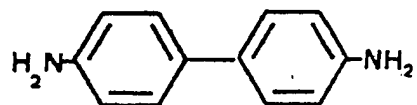
By polyaniline we generally mean polymers that come from condensation of aniline itself, but also aniline of its derivatives, the dimer, amino-paradiphenylamine in particular.

Polyanilines are generally prepared by chemical or electrochemical oxidation of the aniline or of its derivatives in an acid medium. The acid medium is of great importance for obtaining a high molecular weight polymer that contains very few structural defects. This manufacturing process of polyanilines is described in particular in the document FR-A-2,545,496 and in the document US-A-4,629,540 which were filed in the name of the applicant.

Whatever the acid medium used for the chemical or electrochemical oxidation of the aniline and its derivatives, it is currently not possible to obtain self-supporting films, that is to

say films that do not require a support. However, it turns out that self-supporting films are great practical importance for a large number of applications, especially for making new electrochemical very flat generators.

In addition, during the oxidation of the aniline and possibly of some of its derivatives, there is always a danger of producing benzidine, which is a toxic product and especially is highly carcinogenic, with the formula:



Also, any improvement in the preparation of a polyaniline film by electrochemical oxidation of the aniline and its derivatives is very beneficial.

The present invention rightly sets the goal of a manufacturing process of polyanilines by electrochemical oxidation of the aniline and its derivatives that allow the production of a film of self-supporting polyanilines. In addition, these films enclose less than one part per million of benzidine.

In a more precise way, the invention also has the goal of a manufacturing process of a polyaniline film that consists in oxidizing electrochemically by using an anode or a cathode a compound chosen from aniline and its derivatives with the exception of

benzidine, in an acid medium, in the presence of cations of at least one transition metal, this oxidation leading to the formation on the anode of a polyaniline film that encloses the said cations; in washing the anode covered by the said film and in separating the washed film from the anode.

The oxidation process by the electrochemical method according to the invention allows one to obtain a film of polyaniline, in contrast to oxidation by the chemical method, that can be used as is (without any other processing) as the active material of an electrode.

In particular, it is no longer necessary to use carbon black or any other conductor additive with the polyaniline form in this manner, which results in a gain of at least 20% over the weight of the total mass of the active electrode material. In addition, the electrochemical method is much simpler than the chemical method, the latter generally requiring a special preparation stage of the oxidizer.

Electrochemical oxidation can last several hours with a current density ranging from 0.1 to 150 mA/cm². In addition, it is possible to reload the liquid medium with aniline or its derivatives several times, without significant degradation of the electrolytic medium.

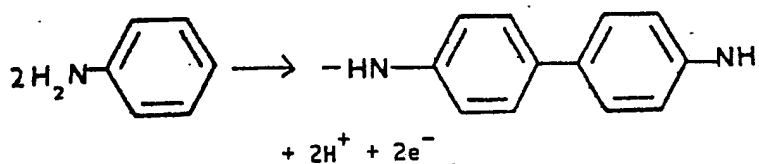
The presence of these cations of transition metals is very important. Indeed, when they are in solution the introduction of aniline into this medium or its derivatives leads to the formation of complexes. The monomer molecules are then no longer free in the

solution, but are grouped in clusters around cations of the transition metals. The number of aniline molecules or its complex derivatives will depend on the number of coordinations of the metal cations used.

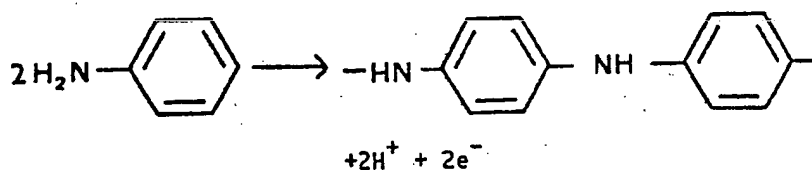
Although aniline and its derivatives are only weak bases, and although the complex is formed with cations of transition metals that generally have relatively weak stability constants, and since aniline and its derivatives are not always capable of saturating the maximum coordination of the metal used, nevertheless these complexes do exist and they favor the solubilization of these metals in the acid medium and lead to polyanilines with the morphology different from those obtained in the absence of these cations.

Indeed, when aniline and its derivatives are oxidized in the absence of transition metals, the molecules are present only at the electrode in a certain configuration, with probably the nitrogen atom directed toward the electrode. On the other hand, when these transition metals are present, the aniline or its derivatives arrives at the electrode in the form of a complex that contains a metal cation and several monomer molecules. The reaction mechanism is therefore modified and there is practically no more "end to end" corresponding polymerization, for the aniline and for the formation of the dimer, in the following chemical reaction:

/3



which favors the formation of benzidine but a "head to tail" polymerization that corresponds to the formation reaction of the dimer:



which leads to improved yield and reduces almost completely the formation of benzidine.

The products produced by the process according to the invention contain transition elements whose quantity is a function of the number of washings carried out after the formation of the polyanilines. The presence of these transition elements does not amount to doping, in the sense that there is no incorporation of these cations in the carbon chain of the polyanilines, but rather a complex formation followed by polymerization and then partial release of the chelated cations at the time of the washings.

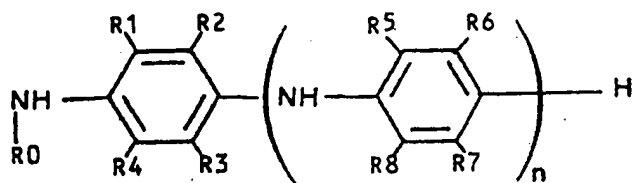
One can easily understand that the morphology of the polymers obtained by the process of the invention is different from that obtained by the processes according to the prior art.

The improved yield of polyaniline preparation thanks to the process according to the invention can be established in the following manner. Following the synthesis of the polymer the latter is washed abundantly in particular in water and acetonitrile by means of a Soxhlet extraction unit.

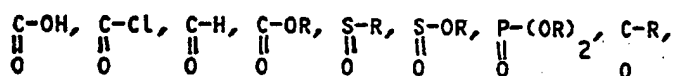
In the absence of metal cations the wash solutions are strongly colored by secondary products, of which benzidine is one, or by oligomers of low molecular weight. On the other hand, when transition metals are used the wash solutions remain perfectly clear for water and very slightly colored by the acetonitrile.

Indeed, the very strong reduction of the concentration of the secondary products and/or oligomers of low molecular weight, even sometimes their complete disappearance, was confirmed by high pressure liquid chromatography analysis of the wash solutions and by a study of the molecular weights of the polymers, by gel permeation chromatography. Elsewhere it has been found that the yields of the process according to the invention are close to theoretical.

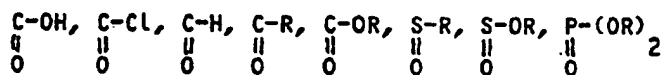
The process according to the invention is applied to all monomers that satisfy the following general formula (1):



in which n is a number equal to 0 or 1 and R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 and R_8 that can be identical or different represent (a) a /4
 atom of hydrogen (b) an atom of a halogen, (c) a group chosen from
 among OH , NO_2 , NH_2 , CF_3 , SO_2 , CN , SCN , OCN , SR , OR ,



with R an alkyl radical, linear or branched or an aryl radical or (d)
 a radical chosen from among the linear or branched alkyl and arrow
 radicals, which possibly include one or several substituents chosen
 in the group that includes OH , NO_2 , NH_2 , CF_3 , SO_2 , CN , SCN , OCN , SR ,
 OR ,



where R is an alkyl radical, linear or branched, or an aryl radical.

When R0-R8 represent individually some linear or branched alkyl radicals, substituted or not, the number of carbon atoms of the carbon chain varies from 1 to 100.

When R0-R8 represents individually some aryl radicals, the latter can be phenyl, naphthyl, anthracenyl or phenanthryl radicals.

The alkyl or aryl radical R above can include from 1 to 30 atoms of carbon.

As the halogen that comprises R0-R8, we can mention fluorine, bromine, or chlorine.

Preferably the derivatives of aniline to which the invention applies are para-aminodiphenylamine, toluidines, aminophenols, carboxyanilines and mesidines.

According to the invention the chemical oxidation is carried out in an acid medium and in particular in a medium that contains one or several acids whose equivalent pH is equal to or less than zero with respect to water. As the usable acid, we can mention sulfuric acid, orthophosphoric acid, hydrofluoric acid, sulfonic benzene acid, hydrochloric acid, tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid, fluoro- or chlor-sulfuric acid, perchloric acid, hydrobromic acid and so forth.

Preferably the oxidation is carried out in an acid medium that is rich in fluorine. Indeed, the presence of fluorine allows one to obtain stable polymers, that are close in stoichiometry. As the acid medium that is rich in fluorine, we can mention the mixtures $R'NH_2$; HF

with R' representing an alkyl radical having from 1 to 10 atoms of carbon; mixtures of pyridine; HF; or mixtures of NH_4F , αHR with α ranging from 1 to 4. In particular α is 2.35 which corresponds to the eutectic $\text{NH}_3\text{-HN}$. This mixture will be called subsequently the N bath.

The transition metals that can be used in this invention are metals whose atomic number is in the interval ranging from 21 to 48 as well as mercury. Preferably, one will use nickel, copper, cobalt, iron, manganese, or silver.

The cations of the transition metals are introduced in particular in the form of one or several salts of one of the transition metals, in the form of mixed salts of two or several transition metals, or in the form of the mixture of transition metals salts. In particular, the salts of transition metals are added in the form of fluorine in the solution.

In order that the metal cations according to the invention form complexes with aniline or its derivatives, thus preventing the formation of benzidine, it is necessary that the concentration in the acid medium of these cations be at least equal to 10^{-4} mole/liter, the latter capable of ranging up to 1 mole/liter.

The salts used are not necessarily salts that are soluble in the acid solution, taken separately, their solubilization being especially due to the presence of the aniline or its derivatives in the liquid medium.

The anode used for the electrochemical reaction can be made of a material that can be attached or not capable of being attacked by the acid medium.

When the anode is made of a material that can be attacked by the acid medium, and in particular platinum, gold or carbon, the cations of the transition metals must necessarily be introduced in the form of salts.

On the other hand, when the anode is made of a material that is corrodible not too quickly by the acid medium, it is necessary to make the latter with one of the transition metals according to the invention, which allows the formation of a self-supporting polyaniline film, or made of an aniline of at least one of these metals. In particular, the anode can be made of stainless steel.

Even in the presence of an anode that can be corroded by the acid medium it is possible to add to the liquid medium some salts of transition metals in conformity with the invention.

During the electrochemical oxidation the cathode can be made of a material that can be attacked by the acid solution or even of a material that can be attacked by the latter. In the latter case, the cathode is advantageously made of one of the transition metals according to the invention.

The invention also has the goal of self-supporting polyaniline /5 films obtained by the process according to the invention. These polyaniline films can have a thickness ranging from 100 nm to 10 mm.

In order to increase the electrical conductivity of these films it is advantageous to dope them after washing with electrolytes such as perchloric acid or tetrafluoriboric acid in solution and water (from 0.01 to 1 mole per liter). For the purpose of their utilization in an electrochemical generator the doping of these films must be such that the maximum electrical conductivity is between 0.1 and $100 \text{ ohms}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

The flexibility and the mechanical behavior of the films obtained according to the invention is for the most part sufficient for implementation of the polymer in the form of a role or fan-folded sheets. However, it is preferably that the polyaniline film remain slightly solvated by an aqueous or organic solvent such as water, the carbonate of propylene or ethylene, dioxolane, dimethoxyethane, tetrahydrofuran, methyl tetrahydrofuran.

Indeed, it has been found that if the polymer is heated under vacuum to dehydrate it, it becomes brittle.

Percentage analysis, analysis by electronic paramagnetic resonance or X-rays allows one to show that the polymer produced by the process according to the invention always contains metal cations that have been used for preparation.

The invention also has the goal of an electrochemical generator that includes in an airtight envelope an electrode negative active material and an electrode positive active material in contact with an electrolyte, characterized in that the positive active material is

formed by a film by polyaniline according to the invention. This generator is an extra-flat generator of the credit card type.

The electrode negative active material can be formed by a reactive metal such as lithium, an alloy of lithium such as an alloy of lithium and aluminum, a conducting conjugate polymer, of carbon or a composite material. Preferably one will use as the negative active material lithium or alloys of lithium and aluminum.

The electrolytes associated with lithium base electrodes are preferably salts of lithium such as the fluoride, the chloride, the perchlorate, the perborate, the persulfate or the hexafluorophosphate. Nevertheless, one can use other electrolytes such as sodium hexafluorophosphate, tetrafluoroborate or triflate of lithium ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$), the chloride or the fluoride of tetramethylammonium.

These electrolytes are in particular dissolved in an organic solvent such as, for example, linear ethers such as dimethoxythane, cyclical ethers such as, for example, dioxolane or methylhydrofurans or esters such as the carbonate of propylene or ethylene.

Other characteristics and advantages of the invention will appear more clearly from the description that follows, which is given as a non-limiting illustration with reference to the attached figures in which:

- Figure 1 represents diagrammatically, in blown up view, an electrochemical generator that includes as the active

electrode material a film of polyaniline according to the invention,

- Figures 2 and 5 show diagrammatically different kinds of electrochemical generators in conformity with the invention and,
- Figure 3 gives different charging and discharging curves of the electrochemical generator shown in Fig. 1, giving the voltage V in volts, applied or delivered by the generator as a function of the coulomb charge Q .

As an example we give hereafter the fabrication according to the invention of a self-supporting film of polyaniline as well as its use as an active electrode material of an extra-flat electrochemical generator.

An electrolytic solution is prepared from 200 ml of "N" bath with the addition of 15 ml of aniline. The anode is comprised of a stainless steel plate of 10/10 cm perfectly polished and framed by 2 cathodes also made of stainless steel and separated from the anode by approximately 0.7 cm.

Electrolysis is conducted for four hours. The potential between the electrodes is controlled for maximum values that do not exceed respectively, for voltage and current, 2 V and 1A.

At the end of four hours 12,453 coulombs have been used.

The anode is then removed from the electrolysis unit then washed in distilled water. The film is carefully removed from the anode

with a scalpel, then is washed abundantly in water and acetonitrille. This film has an average thickness on the other of 1 mm and weighs 4.5 g.

Before being used in an electrochemical generator the film is doped by soaking in an aqueous solution of perchloric acid with pH 0, for 5 hours, washed again in the acetonitrille, dried and then impregnated under vacuum with a solution of propylene carbonate with 1 mole/liter of lithium perchlorate.

In this film, whose dimensions are about 9/9 cm, one cuts off a plate of 4 by 7 cm. This plate is installed in an electrochemical generator as shown in Fig. 1, in blown up view.

This generator includes, in an airtight and insulating envelope, that is present in the form of two sheets of polyester 1 and 3 that are sealed on their edges, with about 0.2 mm thickness, a sheet of paper 5 impregnated with a molar solution of LiClO_4 dissolved in some propylene carbonate, which is used as the electrolyte.

This sheet 5 used as a separator to avoid any short circuit is inserted between the plate of polyaniline 8 obtained previously, in contact with a sheet of aluminum 7 that has thickness of 2 micrometers, and a sheet of lithium 9 with 1 micrometer thickness, that is deposited on a sheet of aluminum 11 that has 2 micrometer thickness.

The polyaniline plate 8 comprises the positive electrode active material of the generator and is provided with a tab 13 that

comprises the positive terminal of the generator. The sheet of lithium **9** constitutes the negative electrode active material of the generator and the sheet of aluminum **11** a current collector. The later is provided with a tab **15** that comprises the negative terminal of the generator.

/6

This generator is present in the form of a credit card type card **16**, as shown diagrammatically in Fig. 2, that has 4 x 7 cm of surface area and 3 mm thickness. It was subject to charging - discharging cycles such as shown in Fig. 3.

The curves **17**, **19** and **21** of discharging were obtained respectively at the **19**, **20**, and **21** cycles of charging-discharging of the generator and curves **23** and **25** for charging were obtained respectively at cycles **19** and **20** of charging-discharging. One finds in the examination of these curves that the battery capacity increases in cycles up to the 30th cycle approximately and then remains constant, in that the yield of the numbers of coulombs is excellent (discharge/charging ratio).

With the generator shown in Figs. 1 and 2 we obtain for the positive electrode **8** a mass capacity in the vicinity of 100 Ah/kg and a mass energy of 300 Wh/kg. For the total generator, we obtained a mass energy of 20 Wh/kg. For the time being this is only a generator model, but it should be possible to greatly improve this mass energy by a suitable technology, in order to reach orders of magnitude of 30 to 40 Wh/kg and perhaps more, for a battery of this size.

Given the flexibility and the mechanical behavior of the polyaniline film that was produced it is possible to make the generator of Fig. 1 in the form of a continuous film 50 mm wide and 15 cm long, the fold 27 as shown in Fig. 4, the folds having in length of 3 cm or even rolled 29, such as shown in Fig. 5.

CLAIMS

1. Manufacturing process of a polyaniline film consisting in electrochemically oxidizing by means of an anode and cathode a compound chosen from among aniline and its derivatives, with the exception of benzidine, in an acid medium, in the presence of cations and at least one transition metal, this oxidation leading to the formation on an anode of a film (8) of polyaniline that encloses the said cations; in washing the anode covered by the said film and in separating the washed film from the anode.

2. Manufacturing process according to Claim 1 characterized in that the transition metal is a metal having an atomic number ranging from 21 to 48 or mercury.

3. Manufacturing process according to Claim 1 or 2 characterized in that the metal is chosen from among nickel, copper, cobalt, iron, manganese and silver.

4. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 3 characterized in that the metal is used in the form of an alloy.

5. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 3 characterized in that the cations are introduced into the acid medium in the form of a salt.

6. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 5 characterized in that the anode contains the said cations.

7. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 6 characterized in that the concentration of cations in the medium is chosen on the range from 10^{-4} to 1 mole/liter.

8. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 7 characterized in that the acid medium is a medium whose pH is equal to a less than 0.

9. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 8 characterized in that the acid medium is a medium that is rich in fluorine.

10. Manufacturing process according to any of the Claims 1 to 9 characterized in that the acid medium is formed from the eutectic mixture NH_4F ; 2.35 HF.

11. Polyaniline film obtained by the process according to any of the Claims 1 to 10 characterized in that it is self-supporting and contains cations of at least one transition metal.

12. Polyaniline film obtained by the process according to any of the Claims 1 to 10 characterized in that it contains less than one part per million of benzidine.

13. Polyaniline film according to Claims 11 or 12 characterized in that it has a thickness ranging from 100 nm to 10 mm.

14. Polyaniline film according to any of the Claims 11 to 13 characterized in that it is doped with perchloric acid or tetrafluoroboric acid.

15. Polyaniline film according to any of the Claims 11 to 14 characterized in that it has a conductivity ranging from 0.1 to 100 ohms⁻¹ x cm⁻¹.

16. Polyaniline film according to any of the Claims 11 to 15 characterized in that it is impregnated with an aqueous or organic solvent.

17. Electrochemical generator that includes in an airtight envelope (1, 3) a negative electrode active material (9) and a positive electrode active material (8) in contact with an electrolyte, characterized in that the positive active material (8) is formed of a film of polyaniline according to any of the claims 11 to 16.

18. Electrochemical generator according to Claim 17 characterized in that the negative active material (9) is present in the form of a film of lithium or an alloy of lithium and aluminum.

19. Electrochemical generator according to Claim 18 characterized in that it is present in the form of a film (16, 17, 29) that is possibly rolled or folded.

/7

20. Electrochemical generator according to any of the Claims 17 to 19 characterized in that the negative and positive active materials are separated from one another by a film-type separator (5) impregnated with the said electrolyte.

21. Electrochemical generator according to any of the Claims 17 to 20 characterized in that it is present in the shape of credit card.

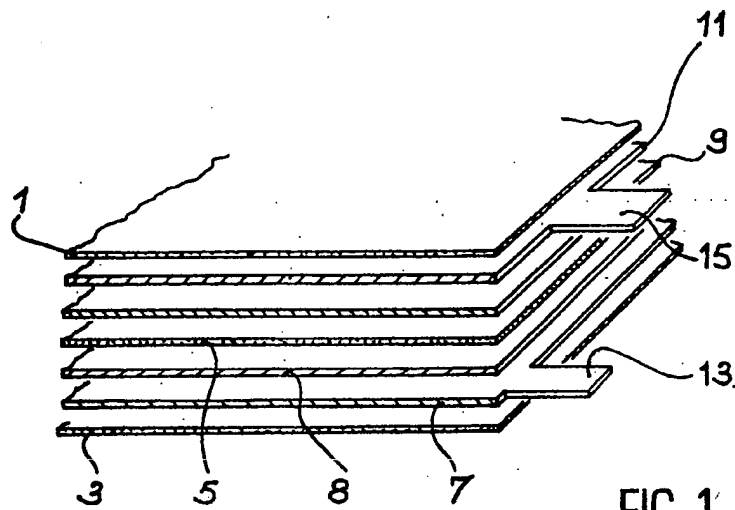


FIG. 1

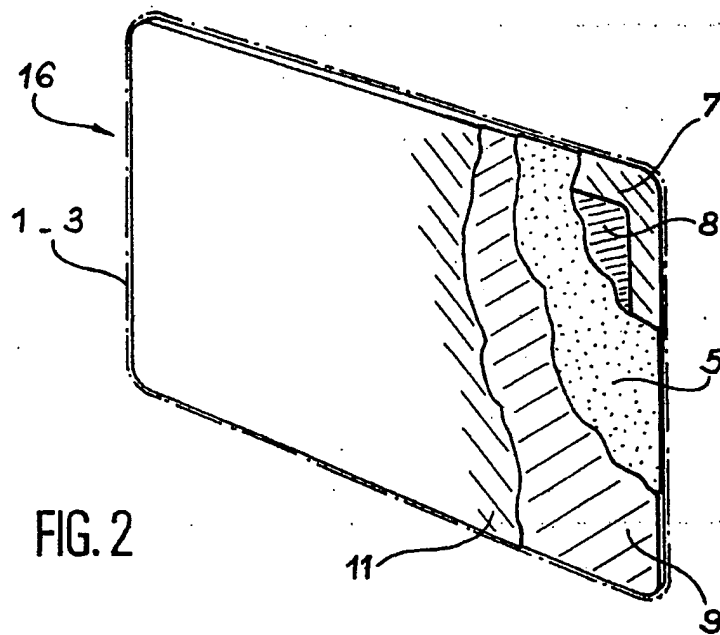


FIG. 2

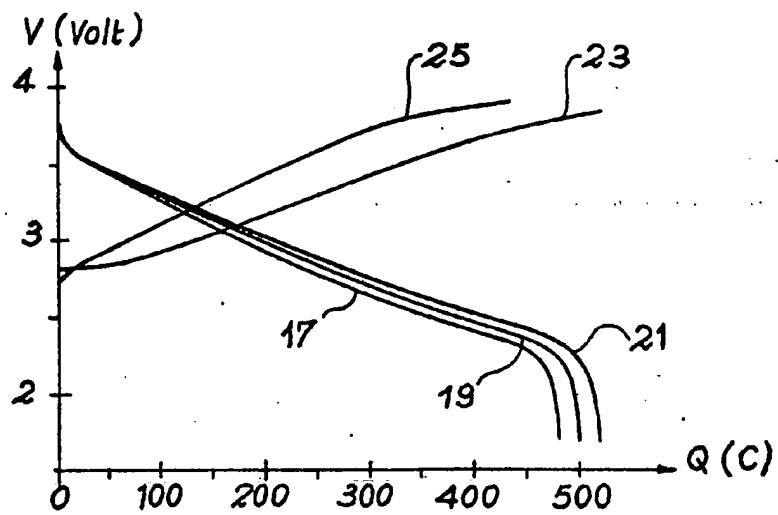


FIG. 3

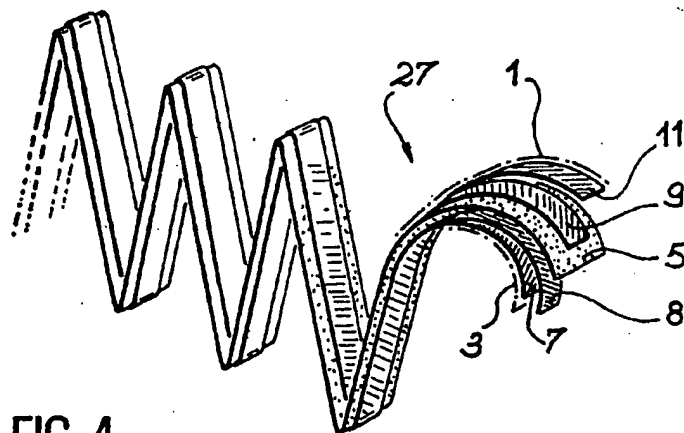


FIG. 4

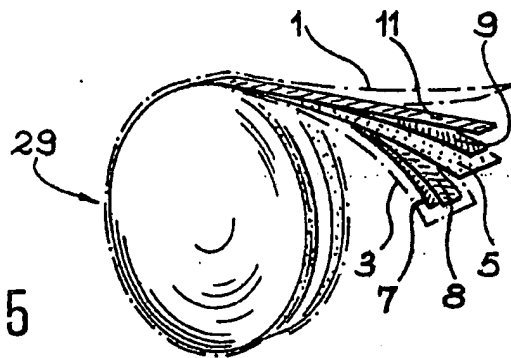


FIG. 5